

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192267

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01L 41/187

---

(21)Application number : 2000-313936 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 13.10.2000 (72)Inventor : OKA HITOSHI  
HIROSE MASAKAZU  
TERAUCHI JUNJI  
WATANABE YASUO

---

(30)Priority

Priority number : 11310177 Priority date : 29.10.1999 Priority country : JP

---

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMICS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide piezoelectric ceramics which contains no lead and has a high Curie point and excellent piezoelectric characteristics.

SOLUTION: The piezoelectric ceramics is a piezoelectric ceramic material utilizing thickness shear vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is an element or a group of elements, selected from Sr, Ba and Ca), Bi, Ti and O, and contains  $\text{MII} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula  $\text{Sr}_x \text{Ba}_y \text{Ca}_z$ ,  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z \leq 1$ ; a piezoelectric ceramic material utilizing thickness longitudinal vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is as defined above), Bi, Ti and O, and contains  $\text{MII} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula  $\text{Sr}_x \text{Ba}_y \text{Ca}_z$ ,  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x < 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z < 1$ ; or a piezoelectric ceramic material which is a bismuth layer compound containing Ca, Bi, Ti, Ln (a lanthanoid element) and O, and contains  $\text{Ca} \text{Bi}_4 \text{Ti}_4 \text{O}_{15}$  type crystals, wherein the atomic ratio of  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ca})$  meets the relational expression  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{Ca}) < 0.5$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, is  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z \leq 1$ , and uses thickness skid vibration when the atomic ratio in MII is expressed with  $Sr_xBa_yCa_z$  including a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal.

[Claim 2] Electrostrictive ceramics of claim 1 which is  $+0.2 \leq y \leq 0.8 \times /6$ .

[Claim 3] Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (at least one sort of elements with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, and the c-axis die length of a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal is 41.00Å or more, and uses thickness skid vibration including a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal.

[Claim 4] Electrostrictive ceramics of claim 3 whose c-axis die length of said  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal is 41.30Å or more.

[Claim 5] Electrostrictive ceramics of claims 3 or 4 whose c-axis die length of said  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal is 41.80Å or less.

[Claim 6] Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, is  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x < 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z < 1$ , and uses thickness longitudinal oscillation when the atomic ratio in MII is expressed with  $Sr_xBa_yCa_z$  including a  $MIIBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal.

[Claim 7] Electrostrictive ceramics of claim 6 which is  $y \leq -0.8x + 0.9$ .

[Claim 8] - Electrostrictive ceramics of claim 6 which is  $0.2x + 0.3 \leq z$ .

[Claim 9] One electrostrictive ceramics of claims 1-8 whose atomic ratio  $Ln/(Ln+MII)$  is  $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$  when a lanthanoids oxide is contained and a lanthanoids is expressed with Ln.

[Claim 10] Electrostrictive ceramics whose atomic ratio  $Ln/(Ln+calcium)$  it is a bismuth stratified compound containing calcium, Bi, Ti, Ln (lanthanoids), and O, and is  $0 < Ln/(Ln+calcium) < 0.5$  including a  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal.

[Claim 11] One electrostrictive ceramics of claims 1-10 containing Mn oxide.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrostrictive ceramics which it can be broad in fields, such as a resonator and a pressure sensor, and can be applied to them.

[0002]

[Description of the Prior Art] A piezo electric crystal is an ingredient which has the piezo-electric effect from which electric polarization changes, and the inverse piezoelectric effect which generates distortion by impressing electric field by receiving stress from the exterior. The piezo electric crystal is applied to the sensor for measuring a pressure and deformation, the resonator, the actuator, etc.

[0003] The great portion of piezoelectric material by which current utilization is carried out has the common ferroelectric which has perovskite structures, such as a PZT ( $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution) system of tetragonal system or a rhombohedral system, and PT ( $\text{PbTiO}_3$ ) system of tetragonal system. And the correspondence to various demand characteristics is aimed at by adding various accessory constituents to these.

[0004] However, the piezoelectric material of a PZT system or PT system has many whose Curie point is about 300-350 degrees C in a practical presentation. On the other hand, since the processing temperature in the present soldering process is usually 230-250 degrees C, the piezoelectric material whose Curie point is about 300-350 degrees C tends to produce property degradation in a soldering process. And if the solder (lead-free soldering) which does not contain lead is put in practical use, the processing temperature in a soldering process will become still higher. Therefore, it is very important to make the Curie point of piezoelectric material high.

[0005] Moreover, since these lead system piezoelectric material contains volatile, very high lead oxide ( $\text{PbO}$ ) in the large quantity (60 - 70 mass % extent) also at low temperature, it is not desirable from the field of an ecological standpoint and prevention of pollution. In case these lead system piezoelectric material is manufactured as the ceramics or a single crystal, heat treatment of baking, melting, etc. is unescapable, and when it thinks on industrial level, specifically, volatilization into the atmospheric air of the lead oxide which is a volatile component, and a diffusing capacity become very abundant. Moreover, although the lead oxide emitted in a manufacture phase is recoverable, when the lead oxide contained in the piezoelectric material paid for the commercial scene as an industrial product cannot be collected by the most in the present condition, and these are large and it is emitted into an environment, becoming the cause of a public nuisance is not avoided.

[0006] Although  $\text{BaTiO}_3$  of the perovskite structure belonging to tetragonal system is well known as a piezoelectric material which does not contain lead at all, for example, since this has the Curie point as low as 120 degrees C, it is not practical. Moreover, although the  $\text{TiO}(\text{Bi}(1-x)\frac{1}{2}\text{Na}\frac{1}{2})_{3-x}\text{NaNbO}_3$  solid solution of a perovskite structure is indicated by JP,9-100156,A, that to which the Curie point exceeds 370 degrees C is not indicated by this official report.

[0007] As a piezo electric crystal as for which the Curie point is made to 500 degrees C or more, the bismuth stratified compound is known, for example. However, the bismuth stratified compound which does not contain lead at all has the problem that  $Q_{\text{max}}$  which becomes important is small, when applying to a resonator.  $Q_{\text{max}}$  is  $\tan\theta_{\text{max}}$  when setting maximum of a phase angle to  $\theta_{\text{max}}$ . That is, when  $X$  is made into a reactance and  $R$  is made as resistance, it is the maximum of  $Q$  between resonance frequency and antiresonant frequency ( $=|X/R|$ ). An oscillation is stabilized, so

that  $Q_{\max}$  is large, and an oscillation by the low battery is attained.

[0008] the collection of lecture drafts of 16th ferroelectric application meetings (1999. 5.26-29) -- the report which raises  $Q_{\max}$  of the bismuth stratified compound which does not contain lead at all to the 97-98th page is indicated.  $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  is indicated by this report as a bismuth stratified compound which does not contain lead ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x$ ). It is  $\text{Me}=\text{Ba}$ , and calcium, La, Sm and Gd, and the range of Ba and calcium is  $x \leq 0.1$ , the range of Sm and Gd is  $x \leq 0.4$ , and La is added in  $x \leq 0.5$ . By the above-mentioned collection of lecture drafts,  $Q_{\max}$  in thickness length fundamental vibration is measured, and it is shown in Fig.2 that  $Q_{\max}$  improves by addition of La and that  $Q_{\max}$  falls by addition of Ba or calcium.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the electrostrictive ceramics which has the piezo-electric property which was high and was excellent excluding lead. [ of the Curie point ]

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by this invention of following the (1) - (11).

(1) Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, is  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z \leq 1$ , and uses thickness skid vibration when the atomic ratio in MII is expressed with  $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z$  including a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal.

(2)

Electrostrictive ceramics of the above (1) which is  $+0.2 \leq y \leq 0.8$  x/6.

(3) Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (at least one sort of elements with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, and the c-axis die length of a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal is 41.00Å or more, and uses thickness skid vibration including a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal.

(4) Electrostrictive ceramics of the above (3) whose c-axis die length of said  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal is 41.30Å or more.

(5) The above (3) whose c-axis die length of said  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal is 41.80Å or less, or (4) electrostrictive ceramics.

(6) Electrostrictive ceramics which is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, is  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x < 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z < 1$ , and uses thickness longitudinal oscillation when the atomic ratio in MII is expressed with  $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z$  including a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal.

(7)

Electrostrictive ceramics of the above (6) which is  $y \leq -0.8x + 0.9$ .

(8)

- Electrostrictive ceramics of the above (6) which is  $0.2x + 0.3 \leq z$ .

(9) One electrostrictive ceramics of above-mentioned (1) - (8) whose atomic ratio  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII})$  is  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) < 0.5$  when a lanthanoids oxide is contained and a lanthanoids is expressed with Ln.

(10) Electrostrictive ceramics whose atomic ratio  $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{calcium})$  it is a bismuth stratified compound containing calcium, Bi, Ti, Ln (lanthanoids), and O, and is  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{calcium}) < 0.5$  including a  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal.

(11) One electrostrictive ceramics of above-mentioned (1) - (10) containing Mn oxide.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention includes the 1st mode, 2nd mode, and 3rd mode which are explained below.

[0012] The electrostrictive ceramics of the 1st mode [ 1st ] of a mode is a bismuth stratified compound containing MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O, and is a multiple oxide including a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal. The electrostrictive ceramics in the 1st mode is used by thickness skid vibration. The reason is explained below.

[0013] Although it has checked that comparatively high  $Q_{\max}$  was obtained in thickness length fundamental vibration as a result of this invention persons' repeating research about a  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  system bismuth stratified compound, it turned out that oscillating [ which spurious vibration

increased, consequently was stabilized ] becomes impossible. Then, this invention persons measured the piezo-electric property by the 3rd higher harmonic of thickness longitudinal oscillation. Consequently, although spurious vibration decreased, it turned out that  $Q_{\max}$  becomes small. Furthermore, when this invention persons measured the piezo-electric property by thickness skid fundamental vibration, it turned out that  $Q_{\max}$  with it is obtained. [ there is little spurious vibration and big enough ]

[0014] by the way, said collection of lecture drafts -- the secondary TE-mode (thickness longitudinal-oscillation mode) higher harmonic having closed, and having realized eye \*\* is reported to the 101-102nd page by by considering as the two-layer structure which sandwiched the internal electrode using  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  which is Bi stratified compound. The resonance characteristic no essential spurious ones is [ resonance characteristic ] in this report is shown. However, in order to consider as two-layer structure as shown in a multiple address notice, it is necessary to calcinate a ceramic element assembly and an internal electrode to coincidence. Although it is common in laminating die parts, such as a stacked type ceramic condenser, to use Ag, Pd, or these alloys as an internal electrode ingredient, since the burning temperature of  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  is higher than the melting point of Ag, Ag cannot be used. Moreover, since Pd reacts with Bi at the time of baking, it cannot use Pd, either. Therefore, there is a problem that expensive Pt must be used for an internal electrode.

[0015] Effectiveness by using thickness skid vibration is realized in the range of  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z \leq 1$ , when the atomic ratio in MII is expressed with  $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z$ . If the ratio y of Ba occupied to MII becomes high too much, it will become easy to fuse electrostrictive ceramics at the time of baking. This is the same also in the 2nd mode mentioned later.

[0016] Moreover, if the ratio of calcium occupied to MII becomes high too much, a coercive electric field will become high and polarization will become difficult. When this point is taken into consideration, being referred to as  $z < 1$  is desirable, and being referred to as  $z \leq 0.8$  is more desirable. This is the same also in the 2nd mode. However, when the lanthanoids oxide mentioned later is made to contain, even if the ratio of calcium occupied to MII is high, and it is  $z = 1$ , for example, a problem is not produced about polarization.

[0017] According to the experiment of this invention persons, when thickness skid vibration was used, it turned out that the temperature characteristic of resonance frequency becomes comparatively steep, and the temperature dependence of an oscillation frequency becomes comparatively large. Then, as a result of repeating an experiment further, by optimizing the atomic ratio in MII, as shown below showed that the temperature characteristic of resonance frequency could be made quite flat. Specifically for flattening of the temperature characteristic of resonance frequency, it is desirable to set up the atomic ratio in MII within limits expressed with  $x / 6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$ . This range is a hatching field in the 3 yuan composition diagram shown in drawing 1.

[0018] Moreover, this invention persons found out that the c-axis die length of a  $\text{MIIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal could make quite flat preferably the 41.00Å or more of 41.30Å or more, then the temperature characteristics of resonance frequency as a result of the experiment. C-axis die length can be changed by permuting some configuration elements (for example, Sr) of a  $\text{MIIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal by other elements (for example, Ba and/or calcium) by which ionic radii differ. Therefore, what is necessary is just to choose a permutation element and the amount of permutations suitably in this invention, so that c-axis die length may become above-mentioned within the limits. However, when it permutes so that x which x and y showing the atomic ratio in MII described above /  $6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$  may be satisfied, the temperature characteristic of above-mentioned within the limits, then resonance frequency can be made remarkably flat for c-axis die length. In addition, since the temperature characteristic of resonance frequency will get rather bad if a c-axis is too long, as for c-axis die length, it is desirable that it is 41.80Å or less. C-axis die length can be measured according to an X diffraction.

[0019] The explanation after this is common in the 1st mode, 2nd mode, and 3rd mode.

[0020] In the electrostrictive ceramics of this invention, in order to raise  $Q_{\max}$  further, it is desirable to make a lanthanoids oxide contain. They are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, among these, at least one sort of a lanthanoids of La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb is desirable, and its La is the most desirable. When it contains a lanthanoids (Ln), atomic ratio Ln/

(Ln+MII) is  $0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) < 0.5$ , and is  $0.03 \leq \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{MII}) \leq 0.3$  preferably. Qmax will become rather low if Ln/(Ln+MII) is too large. It is thought that the improvement in Qmax by addition of Ln oxide is based on improvement in a degree of sintering.

[0021] Moreover, Qmax can be raised also by making Mn oxide contain. Qmax can be remarkably raised by carrying out compound addition of Mn oxide and the Ln oxide especially. However, if there are too many contents of Mn oxide, since insulation resistance will become low and polarization processing will become difficult, the content of Mn oxide is converted into MnO and is more preferably made below into 0.43 mass % still more preferably below 0.60 mass % under 0.62 mass %. On the other hand, in order to fully demonstrate the effectiveness by addition of Mn oxide, as for Mn oxide, it is desirable to convert into MnO and to contain more than 0.02 mass %, and when it contains more than 0.03 mass %, especially the improvement effectiveness in Qmax becomes high.

[0022] Moreover, Qmax can be raised also by making Co oxide contain. In order to fully demonstrate the improvement effectiveness in Qmax, it is desirable to carry out the content of CoO conversion to more than 0.1 mass %. However, if there are too many contents of Co oxide, insulation resistance will become large and polarization will become difficult. Therefore, the content of CoO conversion is preferably made under into 0.7 mass %, and is more preferably made below into 0.5 mass %.

[0023] Although it is desirable to consist of this crystal substantially including the  $\text{MII}(\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15})$  mold crystal which is a bismuth stratified compound as for the electrostrictive ceramics of this invention, even if not completely homogeneous, it may contain the unusual appearance, for example. Although it is thought that Ln has mainly permuted the MII site of a  $\text{MII}(\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15})$  mold crystal in this electrostrictive ceramics, the part may permute other sites and the part may exist in the grain boundary.

[0024] The presentation by the whole electrostrictive ceramics of this invention may be deflected from these, although it is good, and MnO and CoO shall just be added to this generally  $(\text{MII}1-\text{aLn})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , then when it contains Mn oxide and Co oxide. For example, the ratio of MII+Ln to Ti and the ratio of Bi to Ti may shift from stoichiometric composition about  $\pm 5\%$ . For example, it is possible to make Qmax higher by making the ratio of Bi to Ti higher. Moreover, the amount of oxygen may also change according to a valence, an oxygen defect, etc. of a metallic element.

[0025] Moreover, although Pb oxide, Cr oxide, Fe oxide, etc. may contain as an impurity thru/or a minute amount additive in the electrostrictive ceramics of this invention, the content of these oxides is converted into the oxide of stoichiometric composition, such as PbO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , it is desirable that it is below the whole 0.5 mass %, respectively, and it is more desirable [ a content ] that it is below 0.5 mass % also in the sum total of these oxides. When there are too many contents of these oxides, the effectiveness of this invention may be spoiled. In addition, although it is most desirable that Pb is not contained in the electrostrictive ceramics of this invention, it will be substantially satisfactory if it is the content of above-mentioned extent.

[0026] The crystal grain of the electrostrictive ceramics of this invention does not have fusiform, and is needlelike. Although especially the diameter of average crystal grain is not limited, in the direction of a major axis, 1-10 micrometers is 3-5 micrometers more preferably.

[0027] The Curie point of the electrostrictive ceramics of this invention is easy to be able to consider as at least 380 degrees C or more, and to consider as 430 degrees C or more.

[0028] The electrostrictive ceramics of this invention is suitable for a resonator, a high-temperature-service sensor, etc.

[0029] The electrostrictive ceramics of the 2nd mode [ 2nd ] of a mode has a  $\text{MII}(\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15})$  system presentation like the electrostrictive ceramics of the 1st mode. However, the electrostrictive ceramics of the 2nd mode is used by thickness longitudinal oscillation.

[0030] As a result of this invention persons' repeating research about a  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  system bismuth stratified compound, when it was used by the 3rd higher harmonic of thickness longitudinal oscillation, the presentation range where there is nothing to the former and high Qmax is obtained was found out. The presentation of the electrostrictive ceramics of the 2nd mode is within the limits of this.

[0031] In the electrostrictive ceramics of the 2nd mode, it is desirable for the atomic ratios in MII to

be  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x < 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.9$ , and  $0 \leq z < 1$ , and to satisfy  $y \leq -0.8x + 0.9$  further preferably, i.e., for  $x$ , and  $y$  and  $z$  to exist all over the hatching field of the 3 yuan composition diagram shown in drawing 2. Moreover, it is still more desirable more preferably to satisfy  $-0.2x + 0.3 \leq z$ , i.e., for  $x$ , and  $y$  and  $z$  to exist all over the hatching field of the 3 yuan composition diagram shown in drawing 3.

[0032] In the electrostrictive ceramics of the 1st mode, the electrostrictive ceramics of the 3rd mode [ 3rd ] of a mode uses only calcium as an element MII, and makes Ln oxide indispensable. However, in the electrostrictive ceramics of the 3rd mode, the mode used is not limited but can also use the oscillation modes other than thickness skid vibration.

[0033] Since the electrostrictive ceramics of the 3rd mode contains Ln oxide, compared with the  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  system ceramics which does not contain Ln oxide,  $Q_{\text{max}}$  becomes large. Moreover, this is improved by addition of Ln oxide, although the  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  system ceramics which does not contain Ln oxide is difficult polarization as mentioned above.

[0034] An example of the manufacture approach, next the method of manufacturing the electrostrictive ceramics of this invention is explained.

[0035] First, as a start raw material, an oxide or the compound which may change to an oxide by baking, for example, a carbonate, a hydroxide, an oxalate, a nitrate, etc. specifically prepare the powder of  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , and  $\text{MnCO}_3$  grade, and carry out wet blending of these with a ball mill etc.

[0036] Subsequently, temporary quenching is carried out. In addition, temporary shaping is usually carried out before temporary quenching. 700-1000 degrees C of temporary-quenching temperature are 750-850 degrees C more preferably. If temporary-quenching temperature is too low, a chemical reaction will not fully be completed but will become inadequate [ temporary quenching ]. On the other hand, subsequent grinding becomes difficult in order that a temporary Plastic solid may begin to sinter, if temporary-quenching temperature is too high. Although especially temporary-quenching time amount is not limited, considering as 1 - 3 hours is usually desirable.

[0037] The obtained temporary-quenching object is slurred and wet grinding is carried out using a ball mill etc. Although especially the mean particle diameter of the powder obtained by this grinding is not limited, when the ease of carrying out of subsequent shaping is taken into consideration, it is desirable to be referred to as about 1-5 micrometers.

[0038] The powder of a temporary-quenching object is dried after wet grinding, after carrying out small quantity (4 - 8 mass % extent) addition of the water at a dry matter, press forming is carried out by the pressure of 100 - 400MPa extent, and a Plastic solid is acquired. Under the present circumstances, binders, such as polyvinyl alcohol, may be added.

[0039] Subsequently, a Plastic solid is calcinated and electrostrictive ceramics is obtained. Burning temperature is preferably chosen from the range of 1100-1250 degrees C, and makes firing time preferably about 1 - 5 hours. Baking may be performed in atmospheric air and you may carry out in the ambient atmosphere where oxygen tension is lower than the inside of atmospheric air, a high ambient atmosphere, or a pure oxygen ambient atmosphere.

[0040] Polarization processing is performed after baking. Although what is necessary is just to determine the conditions of polarization processing suitably according to the presentation of electrostrictive ceramics, in polarization temperature, 150-250 degrees C and polarization time amount should just usually make polarization electric field 1.1 or more times of a coercive electric field for 1 - 30 minutes.

[0041]

[Example] In the procedure below an example 1 (the 1st mode, the 3rd mode), the electrostrictive ceramics sample shown in Table 1 was produced.

[0042] as a start raw material --  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ln}_2$  -- each powder of O3 and  $\text{MnCO}_3$  was blended so that the last presentation might serve as  $1(\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z)\text{-aLn}_a\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}+\text{MnO}$ , and wet blending was carried out for 16 hours with the ball mill which used the zirconia ball in pure water. The content of Mn oxide converted into x which shows the content of Sr, Ba, calcium, and Ln in the last presentation, respectively, y and z, and a and MnO is shown in Table 1.

[0043] Subsequently, mixture was fully dried, and after carrying out temporary shaping, temporary



quenching was carried out into air for 2 hours. Temporary-quenching temperature was chosen from the range of 800-1000 degrees C. After carrying out coarse grinding of the obtained temporary-quenching object with a mortar, the stone milling machine ground further. Subsequently, it dried, after pulverizing with a ball mill for 16 hours. Subsequently, after 6 mass % Adding pure water as a binder, press forming was carried out and the temporary Plastic solid with a flat-surface dimension 40mmx40mm and a thickness of 13mm was acquired. After carrying out the vacuum packing of this temporary Plastic solid, it fabricated by the pressure of 245MPa with a hydrostatic-pressure press.

[0044] The acquired Plastic solid was calcinated. Baking was performed in the well-closed container made from MgO, in order to prevent evaporation of Bi. Burning temperature was chosen from the range of 1120-1235 degrees C, and firing time was made into 4 hours.

[0045] From the obtained sintered compact, after starting flat-surface dimension 30mmx10mm and a block with a thickness of 5.5mm, Ag electrode was applied to the vertical side, and at 650 degrees C, heat treatment was performed for 10 minutes and it was able to be burned.

[0046] Subsequently, the electric field more than  $1.1 \times EC$  (MV/m) were impressed for 1 minute all over the 250-degree C silicone oil bath, and polarization processing was performed. In addition, Above EC is the coercive electric field of each sintered compact in 250 degrees C.

[0047] After cutting down flat-surface dimension 30mmx5.5mm and a plate with a thickness of 0.45mm, it started to flat-surface dimension 7mmx3mm, and the chip was obtained from the block by which polarization was carried out so that lap polish might be carried out, thickness might be set to 325 micrometers and the direction of polarization might become parallel to the side with a die length of 3mm further. Ag electrode for evaluating thickness skid vibration was formed in the vertical side of this chip with vacuum deposition. The dimension of this Ag electrode was made into 1 micrometer in the diameter of 1.5mm, and thickness.

[0048] About each sample, using impedance analyzer HP4194 made from Hewlett Packard A, the impedance characteristic was measured in the fundamental-wave mode of thickness skid vibration, and  $Q_{max}$  was calculated. A result is shown in Table 1.

[0049] Moreover, resonance frequency  $f_r$  was measured about each sample in the -40-85-degree C temperature requirement, and rate-of-change  $\frac{df_r}{dT}$  of the resonance frequency  $f_r$  on the basis of 20 degrees C was calculated by formula  $\frac{df_r}{dT} = \frac{f_r(T) - f_r(20)}{T - 20}$  using the resonance frequency  $f_r(T)$  in temperature T (T=-40 degree C, -10 degrees C, 20 degrees C, 50 degrees C, 85 degrees C), and the resonance frequency  $f_r(20)$  in 20 degrees C. Consequently, since  $f_r$  changed almost linearly in the range of T=-40-85 degree C, straight-line approximation of the temperature dependence of  $\frac{df_r}{dT}$  was carried out with the least square method, and the inclination ( $\frac{df_r}{dT}$  shown in Table 1) estimated the temperature dependence of resonance frequency. The temperature dependence of resonance frequency will be small, so that  $\frac{df_r}{dT}$  is small.

[0050] Moreover, the c-axis die length of a  $MgBi_4Ti_4O_{15}$  mold crystal was measured in the following procedures about each sample. First, the sintered compact was ground and, in addition, about 1/5 of Si powder which is the standard substance was mixed from 5 with the agate mortar to the grinding object about 1/3 by the volume ratio. About the obtained mixture, using powder X-ray diffractometer (Mac Salscu-Sha make), it was referred to as target:CuKalpha, tube voltage:45kV, and tube electric current:40mA, and the X diffraction profile was obtained as a part for /once [ scanning speed:] 2theta measuring-range:10-60 degree in the continuation scanning. Smoothing of this X diffraction profile was carried out, and after removing the reflection which originates subsequently to CuKalpha2 line, the location of each peak was determined. Next, the difference with 2theta of Si peak indicated to be the actual measurement of 2theta in this profile by JCPDS card No.27-1402 about each peak of Si mixed as the standard substance was searched for, and this difference was averaged. The acquired average was made into the correction value of 2theta. Next, based on  $MgBi_4Ti_4O_{15}$  of JCPDS card No.35-0757, indices-of-crystal-plane attachment was performed about each peak in an X diffraction profile. (006), (008), (0010), (101), (103), (105), (107), (109), (110), (0018), (1110), and (200) -- and (1118) (219) computed the lattice constant by the error function calculating [ automatically ] method from the characteristic of a peak, and the correction value of 2theta for 14 peaks. [ next, ] A result is shown in Table 1. In addition, when the peaks for count lapped and it was hard to distinguish, or when the peak for count and the peak of Si lapped, the peak was excepted from count.

[0051]

[Table 1]

第1および第3の態様：厚みすべり基本振動

サンプル No.	Sr 量 x	Ba 量 y	Ca 量 z	Ln 種類	Ln 量 a	MnO (質量%)	$Q_{max}$	frTC (ppm/°C)	c 軸長さ (Å)
101	1.000	--	--	La	0.1	0.31	20.6	-87	41.00
102	0.889	0.111	--	La	0.1	0.31	18.8	-77	41.10
103	0.778	0.222	--	La	0.1	0.31	19.5	-65	41.18
104	0.556	0.444	--	La	0.1	0.31	18.2	-49	41.41
105	0.333	0.667	--	La	0.1	0.31	17.7	-43	41.57
106	0.889	--	0.111	La	0.1	0.31	19.0	-86	40.97
107	0.778	--	0.222	La	0.1	0.31	21.4	-84	40.96
108	0.556	--	0.444	La	0.1	0.31	19.0	-79	40.86
109	0.333	--	0.667	La	0.1	0.31	24.5	-78	40.81
110	--	--	1.000	La	0.1	0.31	25.2	-77	40.68
111	0.556	0.222	0.222	La	0.1	0.31	10.3	-61	41.07

[0052]  $Q_{max}$  big enough is obtained with each sample shown in Table 1. Moreover, by choosing the presentation ratio in MII shows that frTC is made in degree C and 50 ppm /or less in an absolute value. In Table 1, when the c-axis die length of a MIIBi4Ti4O15 mold crystal is 41.30Å or more, frTC has become in degree C and 50 ppm /or less in the absolute value.

[0053] In addition, when used only Ba as MII, produced comparison sample No.112 like sample No.101, La was not added and also comparison sample No.113 are produced like comparison sample No.112, the element assembly has fused with these comparison samples.

[0054] All the Curie temperature of a sample shown in Table 1 was 382 degrees C or more. When compared by taking the scanning electron microscope photograph of a cross section about what contains Ln oxide among these samples, and the thing which is not contained, holes decreased in number by Ln oxide content, and it was checked that the sintered compact is carrying out eburation. When the sample shown in Table 1 was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a MIIBi4Ti4O15 mold crystal was checked.

[0055] The element shown in Table 1 as example 2(1st mode) Ln was used, and also the electrostrictive ceramics sample was produced like sample No.104, and the same measurement as an example 1 was performed about these. A result is shown in Table 2.

[0056]

[Table 2]

第1の態様：厚みすべり基本振動

サンプル No.	Sr 量 x	Ba 量 y	Ca 量 z	Ln 種類	Ln 量 a	MnO (質量%)	$Q_{max}$	frTC (ppm/°C)
201	0.556	0.444	--	Sm	0.1	0.31	8.9	-45
202	0.556	0.444	--	Gd	0.1	0.31	6.9	-45
203	0.556	0.444	--	Yb	0.1	0.31	5.8	-48
204	0.556	0.444	--	Nd	0.1	0.31	6.9	-46
205	0.556	0.444	--	Dy	0.1	0.31	4.6	-44
206	0.556	0.444	--	Ho	0.1	0.31	4.0	-45
207	0.556	0.444	--	Er	0.1	0.31	2.4	-46

[0057] Each sample shown in Table 2, i.e., the sample which added lanthanoidses other than La, was calcinated on sample No.104 and these conditions of having used La. That is, baking conditions were not optimized with these samples. Therefore, with these samples,  $Q_{max}$  is quite low compared with the sample of La addition. However, the temperature characteristic of resonance frequency has become more than sample No.104 and the EQC of La addition.

[0058] In addition, the c-axis die length of the MIIBi4Ti4O15 mold crystal in each sample shown in Table 2 was almost the same as sample No.104.

[0059] All the Curie temperature of a sample shown in Table 2 was 382 degrees C or more.

Moreover, with the sample shown in Table 2, the eburnation of a sintered compact was accepted like Ln oxide content sample shown in Table 1. Moreover, when the sample shown in Table 2 was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal was checked.

[0060] It considered as the presentation shown in example 3 (the 2nd mode, the 3rd mode) table 3, and also the sintered compact was produced like the example 1. After cutting down flat-surface dimension 30mmx30mm and a plate with a thickness of 0.55mm, lap polish was carried out and sheet metal with a thickness of 435 micrometers was obtained from the obtained sintered compact. Cu electrode was formed in the vertical side of this sheet metal by vacuum evaporation, field strength was carried out to more than 1.5xEC (MV/m), and also polarization processing was performed like the example 1.

[0061] Subsequently, after removing Cu electrode by etching using  $\text{FeCl}_2$  solution, it started to flat-surface dimension 7mmx4.5mm, and the chip was obtained so that the direction of polarization might turn into the thickness direction. Ag electrode for evaluating thickness longitudinal oscillation was formed in the vertical side of this chip with vacuum deposition. The dimension of this Ag electrode was made into 1 micrometer in the diameter of 1.5mm, and thickness.

[0062] About each sample, using impedance analyzer HP4194made from Hewlett Packard A, the impedance characteristic was measured in the 3rd higher-harmonic mode of thickness longitudinal oscillation, and  $Q_{\text{max}}$  was calculated. A result is shown in Table 3.

[0063]

[Table 3]

第2および第3の態様：厚み縦振動（3次高調波）

サンプル No.	Sr 量 x	Ba 量 y	Ca 量 z	Ln 種類	Ln 量 a	MnO (質量%)	$Q_{\text{max}}$
301	0.333	--	0.667	La	0.1	0.31	18.0
302	--	--	1.000	La	0.1	0.31	14.8
303 (比較)	1.000	--	--	La	0.1	0.31	7.6

[0064] Table 3 shows that  $Q_{\text{max}}$  big enough even when the 3rd higher harmonic of thickness longitudinal oscillation is used by making the presentation of electrostrictive ceramics into within the limits limited in the 2nd mode is obtained. Moreover, in Table 3,  $Q_{\text{max}}$  big enough is obtained also in the 3rd mode.

[0065] All the Curie temperature of a sample shown in Table 3 was 500 degrees C or more. When the sample shown in Table 3 was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a  $\text{MIIBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  mold crystal was checked.

[0066]

[Effect of the Invention] Since  $Q_{\text{max}}$  can be enlarged in the electrostrictive ceramics which does not contain lead according to this invention, the stable oscillation and an oscillation by the low battery are attained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the 3 yuan composition diagram showing the desirable presentation range of the electrostrictive ceramics of this invention.

[Drawing 2] It is the 3 yuan composition diagram showing the desirable presentation range of the electrostrictive ceramics of this invention.

[Drawing 3] It is the 3 yuan composition diagram showing the desirable presentation range of the electrostrictive ceramics of this invention.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

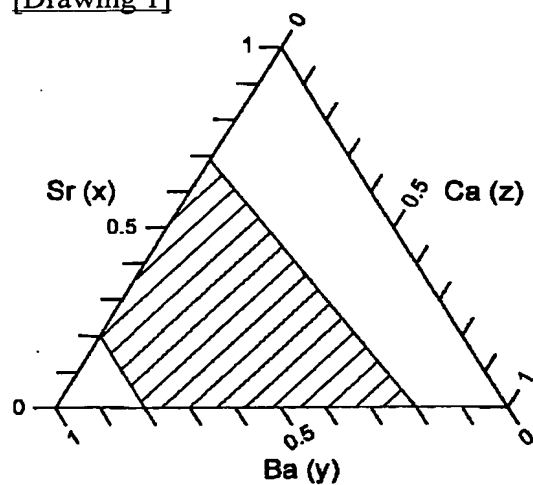
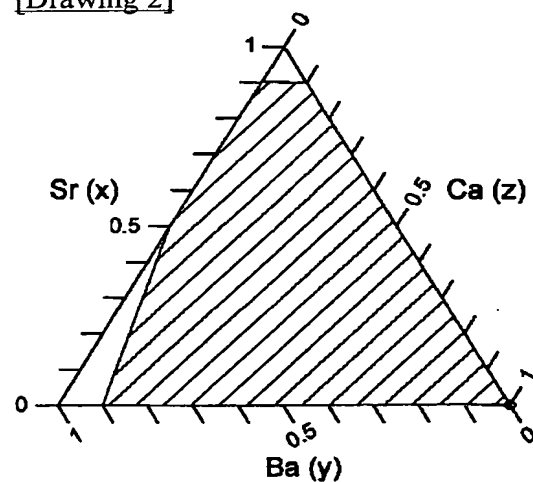
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

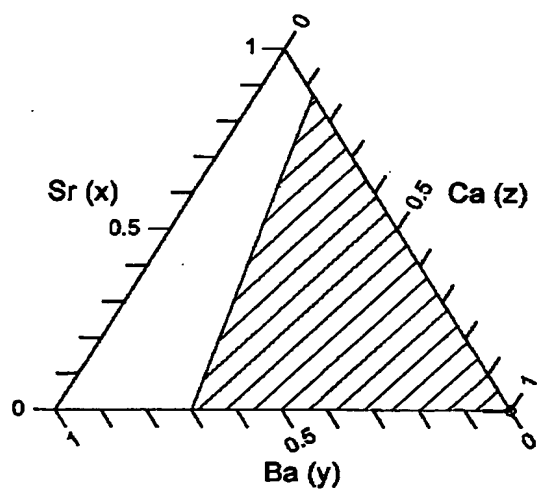
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1][Drawing 2][Drawing 3]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192267

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-313936

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 13.10.2000

(72)Inventor : OKA HITOSHI  
HIROSE MASAKAZU  
TERAUCHI JUNJI  
WATANABE YASUO

(30)Priority

Priority number : 11310177 Priority date : 29.10.1999 Priority country : JP

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMICS

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide piezoelectric ceramics which contains no lead and has a high Curie point and excellent piezoelectric characteristics.

SOLUTION: The piezoelectric ceramics is a piezoelectric ceramic material utilizing thickness shear vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is an element or a group of elements, selected from Sr, Ba and Ca), Bi, Ti and O, and contains MII<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula Sr<sub>x</sub>BayCaz, x+y+z=1, 0≤x≤1, 0≤y≤0.9, and 0≤z≤1; a piezoelectric ceramic material utilizing thickness longitudinal vibration, which is a bismuth layer compound containing MII (MII is as defined above), Bi, Ti and O, and contains MII<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> type crystals, wherein when the composition (the ratios of constituent atoms) of MII is represented by the formula Sr<sub>x</sub>BayCaz, x+y+z=1, 0≤x<0.9, 0≤y≤0.9, and 0≤z<1; or a piezoelectric ceramic material which is a bismuth layer compound containing Ca, Bi, Ti, Ln (a lanthanoid element) and O, and contains CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> type crystals, wherein the atomic ratio of Ln/(Ln+Ca) meets the relational expression 0<Ln/(Ln+Ca)<0.5.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-192267  
(P2001-192267A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

J

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-313936(P2000-313936)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(31) 優先権主張番号 特願平11-310177

(32) 優先日 平成11年10月29日 (1999.10.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 岡 均

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 正和

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】  $M^{II}$  ( $M^{II}$  は Sr、Ba および Ca から選択される元素)、Bi、Ti ならびに O を含有するピスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_xTi_zO_{15}$  型結晶を含み、 $M^{II}$  中の原子比を Sr、Ba、Ca で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 1$  であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。  $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z < 1$  であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。 Ca、Bi、Ti、Ln (ランタノイド) および O を含有するピスマス層状化合物であり、 $CaBi_xTi_zO_{15}$  型結晶を含み、原子比  $Ln/(Ln+Ca)$  が  $0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$  である圧電セラミックス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $M''$  ( $M''$  は Sr、Ba および Ca から選択される元素)、Bi、Ti ならびに O を含有するビスマス層状化合物であり、 $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶を含み、 $M''$  中の原子比を  $Sr_xBa_yCa_z$  で表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x \leq 1、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項2】  $x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$

である請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】  $M''$  ( $M''$  は Sr、Ba および Ca から選択される少なくとも1種の元素)、Bi、Ti ならびに O を含有するビスマス層状化合物であり、 $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶を含み、 $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶の c 軸長さが  $41.00 \text{ \AA}$  以上であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項4】 前記  $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶の c 軸長さが  $41.30 \text{ \AA}$  以上である請求項3の圧電セラミックス。

【請求項5】 前記  $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶の c 軸長さが  $41.80 \text{ \AA}$  以下である請求項3または4の圧電セラミックス。

【請求項6】  $M''$  ( $M''$  は Sr、Ba および Ca から選択される元素)、Bi、Ti および O を含有するビスマス層状化合物であり、 $M''Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶を含み、 $M''$  中の原子比を  $Sr_xBa_yCa_z$  で表したとき、

$$x+y+z=1、$$

$$0 \leq x < 0.9、$$

$$0 \leq y \leq 0.9、$$

$$0 \leq z < 1$$

であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。

【請求項7】  $y \leq -0.8x+0.9$

である請求項6の圧電セラミックス。

【請求項8】  $-0.2x+0.3 \leq z$

である請求項6の圧電セラミックス。

【請求項9】 ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドを  $Ln$  で表したとき、原子比  $Ln/(Ln+M'')$  が

$$0 < Ln/(Ln+M'') < 0.5$$

である請求項1～8のいずれかの圧電セラミックス。

【請求項10】 Ca、Bi、Ti、 $Ln$  (ランタノイド) および O を含有するビスマス層状化合物であり、 $CaBi_4Ti_4O_{15}$  型結晶を含み、原子比  $Ln/(Ln+Ca)$  が

$$0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$$

である圧電セラミックス。

【請求項11】 Mn 酸化物を含有する請求項1～10

のいずれかの圧電セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系の  $PZT$  ( $PbZrO_3-PbTiO_3$  固溶体) 系や、正方晶系の  $PT$  ( $PbTiO_3$ ) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。

【0004】しかし、 $PZT$  系や  $PT$  系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が  $300 \sim 350^\circ\text{C}$  程度のもが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、 $230 \sim 250^\circ\text{C}$  なので、キュリー点が  $300 \sim 350^\circ\text{C}$  程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ (鉛フリーはんだ) が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛 ( $PbO$ ) を多量 ( $60 \sim 70$  質量%程度) に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の  $BaTiO_3$  がよく知られているが、これはキュリー点が  $120^\circ\text{C}$  と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の  $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-xNaNbO_3$  固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が  $370^\circ\text{C}$  を超えるものは記載されていない。

【0007】キュリー点を  $500^\circ\text{C}$  以上にできる圧電体

としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる $Q_{\max}$ が小さいという問題がある。 $Q_{\max}$ とは、位相角の最大値を $\theta_{\max}$ としたときの $\tan \theta_{\max}$ である。すなわち、 $X$ をリアクタンス、 $R$ をレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q (= |X|/R)$ の最大値である。 $Q_{\max}$ が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】第16回強誘電体応用会議(1999.5.26-29)の講演予稿集第97~98ページには、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物の $Q_{\max}$ を向上させる報告が記載されている。この報告には、鉛を含有しないビスマス層状化合物として $(Sr_{1-x}Me_x)Bi_2Ti_2O_{15}$ が記載されている。 $Me = Ba, Ca, La, Sm, Gd$ であり、 $Ba$ および $Ca$ は $x \leq 0.1$ の範囲で、 $Sm$ および $Gd$ は $x \leq 0.4$ の範囲で、 $La$ は $x \leq 0.5$ の範囲で添加されている。上記講演予稿集では、厚み縦基本振動における $Q_{\max}$ を測定しており、Fig. 2には、 $La$ の添加により $Q_{\max}$ が向上することと、 $Ba$ または $Ca$ の添加により $Q_{\max}$ が低下することが示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)~(11)の本発明により達成される。

(1)  $M^{II}$  ( $M^{II}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される元素)、 $Bi, Ti$ ならびに $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶を含み、 $M^{II}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 1$ であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

(2)

$x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$

である上記(1)の圧電セラミックス。

(3)  $M^{II}$  ( $M^{II}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される少なくとも1種の元素)、 $Bi, Ti$ ならびに $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶を含み、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.00 \text{ \AA}$ 以上であり、厚みすべり振動を利用する圧電セラミックス。

(4) 前記 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.30 \text{ \AA}$ 以上である上記(3)の圧電セラミックス。

(5) 前記 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶の $c$ 軸長さが $41.80 \text{ \AA}$ 以下である上記(3)または(4)の圧電セラミックス。

(6)  $M^{II}$  ( $M^{II}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択さ

れる元素)、 $Bi, Ti$ および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶を含み、 $M^{II}$ 中の原子比を $Sr_xBa_yCa_z$ で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z < 1$ であり、厚み縦振動を利用する圧電セラミックス。

(7)

$y \leq -0.8x+0.9$

である上記(6)の圧電セラミックス。

(8)

$-0.2x+0.3 \leq z$

である上記(6)の圧電セラミックス。

(9) ランタノイド酸化物を含有し、ランタノイドを $Ln$ で表したとき、原子比 $Ln/(Ln+M^{II})$ が $0 < Ln/(Ln+M^{II}) < 0.5$

である上記(1)~(8)のいずれかの圧電セラミックス。

(10)  $Ca, Bi, Ti, Ln$  (ランタノイド)および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $CaBi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶を含み、原子比 $Ln/(Ln+Ca)$ が

$0 < Ln/(Ln+Ca) < 0.5$

である圧電セラミックス。

(11)  $Mn$ 酸化物を含有する上記(1)~(10)のいずれかの圧電セラミックス。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、以下に説明する第1の態様、第2の態様および第3の態様を包含する。

【0012】第1の態様

第1の態様の圧電セラミックスは、 $M^{II}$  ( $M^{II}$ は $Sr, Ba$ および $Ca$ から選択される元素)、 $Bi, Ti$ および $O$ を含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_2Ti_2O_{15}$ 型結晶を含む複合酸化物である。第1の態様における圧電セラミックスは、厚みすべり振動で使用する。その理由を以下に説明する。

【0013】本発明者らが、 $SrBi_2Ti_2O_{15}$ 系ビスマス層状化合物について研究を重ねた結果、厚み縦基本振動では比較的高い $Q_{\max}$ が得られることが確認できたが、スプリアス振動が多くなり、その結果、安定した発振が不可能となることがわかった。そこで本発明者らは、厚み縦振動の3次高調波で圧電特性を測定した。その結果、スプリアス振動は減少するが、 $Q_{\max}$ が小さくなってしまったことがわかった。さらに本発明者らは、厚みすべり基本振動で圧電特性を測定したところ、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きな $Q_{\max}$ が得られることがわかった。

【0014】ところで、前記講演予稿集第101~102ページには、 $Bi$ 層状化合物である $CaBi_2Ti_2O_{15}$ を用い、内部電極を挟んだ2層構造とすることにより、TEモード(厚み縦振動モード)2次高調波の閉じ込めを実現したことが報告されている。この報告には、

本質的なスプリアスのない共振特性が示されている。ただし、同報告に示されるような2層構造とするためには、セラミック素体と内部電極とを同時に焼成する必要がある。積層セラミックコンデンサ等の積層型部品では、内部電極材料としてAg、Pd、またはこれらの合金を使用することが一般的であるが、 $\text{CaBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ の焼成温度はAgの融点よりも高いため、Agは使用できない。また、Pdは焼成時にBiと反応してしまうため、Pdも使用できない。したがって、内部電極に高価なPtを使用せざるを得ないという問題がある。

【0015】厚みすべり振動を用いることによる効果は、 $\text{M}^{II}$ 中の原子比を $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ で表したとき、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の範囲において実現する。 $\text{M}^{II}$ に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが熔融しやすくなる。これは、後述する第2の態様においても同様である。

【0016】また、 $\text{M}^{II}$ に占めるCaの比率が高くなりすぎると、抗電界が高くなって分極が困難となる。この点を考慮すると、 $z < 1$ とすることが好ましく、 $z \leq 0.8$

とすることがより好ましい。これは、第2の態様においても同様である。ただし、後述するランタノイド酸化物を含有させた場合には、 $\text{M}^{II}$ に占めるCaの比率が高くても、例えば $z=1$ であっても、分極に関して問題は生じない。

【0017】本発明者らの実験によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、 $\text{M}^{II}$ 中の原子比を以下に示すように最適化することにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。具体的には、共振周波数の温度特性の平坦化のためには、 $\text{M}^{II}$ 中の原子比を

$x/6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$ で表される範囲内に設定することが好ましい。この範囲は、図1に示す三元組成図中のハッチング領域である。

【0018】また、本発明者らは実験の結果、 $\text{M}^{II}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ 型結晶のc軸長さを41.00Å以上、好ましくは41.30Å以上とすれば、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることを見いだした。c軸長さは、 $\text{M}^{II}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ 型結晶の構成元素（例えばSr）の一部をイオン半径の異なる他の元素（例えばBaおよび/またはCa）で置換することにより変更することができる。そのため本発明では、c軸長さが上記範囲内となるように置換元素および置換量を適宜選択すればよい。ただし、 $\text{M}^{II}$ 中の原子比を表すxおよびyが上記した

$x/6 + 0.2 \leq y \leq 0.8$

を満足するように置換した場合においてc軸長さを上記

範囲内とすれば、共振周波数の温度特性を著しく平坦にすることができる。なお、c軸が長すぎると共振周波数の温度特性がかえって悪くなってしまうため、c軸長さは41.80Å以下であることが好ましい。c軸長さは、X線回折により測定することができる。

【0019】これ以降の説明は、第1の態様、第2の態様および第3の態様において共通である。

【0020】本発明の圧電セラミックスにおいて、 $Q_{\max}$ をさらに向上させるためには、ランタノイド酸化物を含有させることが好ましい。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。ランタノイド(Ln)を含有する場合、原子比 $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{II})$ は、

$0 < \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{II}) < 0.5$

であり、好ましくは

$0.03 \leq \text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{II}) \leq 0.3$

である。 $\text{Ln}/(\text{Ln}+\text{M}^{II})$ が大きすぎると、 $Q_{\max}$ がかえって低くなってしまう。Ln酸化物の添加による $Q_{\max}$ の向上は、焼結性の向上によると考えられる。

【0021】また、Mn酸化物を含有させることによっても $Q_{\max}$ を向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、 $Q_{\max}$ を著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特に $Q_{\max}$ 向上効果が高くなる。

【0022】また、Co酸化物を含有させることによっても $Q_{\max}$ を向上させることができる。 $Q_{\max}$ 向上効果を十分に発揮させるためには、CoO換算の含有量を0.1質量%以上とすることが好ましい。ただし、Co酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が大きくなって分極が難しくなる。そのため、CoO換算の含有量は、好ましくは0.7質量%未満とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

【0023】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $\text{M}^{II}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $\text{M}^{II}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ 型結晶の $\text{M}^{II}$ サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、ま

10

20

30

40

50

た、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0024】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に  $(M^{II} \dots L_n) Bi, Ti, O_{15}$  とすればよく、また、Mn酸化物やCo酸化物を含有する場合には、これにMnOやCoOが付加されたものとすればよいが、これらから偏倚していてもよい。例えば、Tiに対する  $M^{II} + L_n$  の比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれていてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 $Q_{max}$  をより高くすることが可能である。また、酸素量も、金属

【0025】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、PbO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPb

【0026】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10  $\mu m$ 、より好ましくは3~5  $\mu m$ である。

【0027】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも380℃以上とすることができ、430℃以上とすることも容易である。

【0028】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。

#### 【0029】第2の態様

第2の態様の圧電セラミックスは、第1の態様の圧電セラミックスと同様に、 $M^{II} Bi, Ti, O_{15}$  系組成を有する。ただし、第2の態様の圧電セラミックスは、厚み縦振動で使用される。

【0030】本発明者らがSrBi,Ti,O<sub>15</sub>系ビスマス層状化合物について研究を重ねた結果、厚み縦振動の3次高調波で使用した場合において、従来になく高い $Q_{max}$ が得られる組成範囲を見いだした。第2の態様の圧電セラミックスの組成は、この範囲内にある。

【0031】第2の態様の圧電セラミックスでは、 $M^{II}$ 中の原子比が、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、 $0 \leq z < 1$ であり、好ましくは、さらに、 $y \leq -0.8x + 0.9$

を満足すること、すなわち図2に示す三元組成図のハッチング領域中にx、y、zが存在することが望ましい。また、より好ましくは、さらに、

$-0.2x + 0.3 \leq z$

を満足すること、すなわち図3に示す三元組成図のハッ

チング領域中にx、y、zが存在することが望ましい。

#### 【0032】第3の態様

第3の態様の圧電セラミックスは、第1の態様の圧電セラミックスにおいて、元素 $M^{II}$ としてCaだけを使用し、かつ、Ln酸化物を必須としたものである。ただし、第3の態様の圧電セラミックスでは、使用モードは限定されず、厚みすべり振動以外の振動モードも利用できる。

【0033】第3の態様の圧電セラミックスは、Ln酸化物を含有するため、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti,O<sub>15</sub>系セラミックスに比べ、 $Q_{max}$ が大きくなる。また、前述したように、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti,O<sub>15</sub>系セラミックスは分極が困難であるが、Ln酸化物の添加によりこれが改善される。

#### 【0034】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0035】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{II}CO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MnCO_3$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0036】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは700~1000℃、より好ましくは750~850℃である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉砕が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。

【0037】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉砕する。この粉砕により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1~5  $\mu m$ 程度とすることが好ましい。

【0038】湿式粉砕後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~8質量%程度)添加した後、100~400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0039】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100~1250℃の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

【0040】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150~250℃、分極時間は

1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

#### 【0041】

##### 【実施例】実施例1（第1の態様、第3の態様）

以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0042】出発原料として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ の各粉末を、最終組成が $(\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z)_{1-x-y-z}\text{Ln}_x\text{Bi}_y\text{Ti}_z\text{O}_{15}+\text{MnO}$ となるように配合し、純水中で16時間湿式混合した。最終組成におけるSr、Ba、CaおよびLnの含有量をそれぞれ示すx、y、zおよびaと、MnOに換算したMn酸化物の含有量とを、表1に示す。

【0043】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は800～1000℃の範囲から選択した。得られた仮焼物を乳鉢で粗粉碎した後、さらに、らいかい機で粉碎した。次いで、ボールミルで16時間微粉碎した後、乾燥した。次いで、バインダとして純水を6質量%加えた後、プレス成形し、平面寸法40mm×40mm、厚さ13mmの仮成形体を得た。この仮成形体を真空パックした後、24.5MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

【0044】得られた成形体を焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1120～1235℃の範囲から選択し、焼成時間は4時間とした。

【0045】得られた焼結体から、平面寸法30mm×10mm、厚さ5.5mmのブロックを切り出した後、その上下面にAg電極を塗布し、650℃で10分間熱処理を施して焼き付けた。

【0046】次いで、250℃のシリコンオイルバス中において、 $1.1 \times E_c$  (MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。なお、上記 $E_c$ は、250℃における各焼結体の抗電界である。

【0047】分極されたブロックから、平面寸法30mm×5.5mm、厚さ0.45mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さを325μmとし、さらに、分極方向が長さ3mmの辺と平行となるように、平面寸法7mm×3mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚みすべり振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1.5mm、厚さ1μmとした。

【0048】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚みすべり振動の基本波モードでインピーダンス特性を測定し、 $Q_{\max}$ を求めた。結果を表1に示す。

【0049】また、各サンプルについて-40～85℃の温度範囲で共振周波数 $f_r$ を測定し、温度T（T=-40℃、-10℃、20℃、50℃、85℃）における共振周波数 $f_{r1}$ と20℃における共振周波数 $f_{r20}$ とを用いて、

$$\Delta f_r = f_{r1} / f_{r20}$$

により、20℃を基準とした共振周波数 $f_r$ の変化率 $\Delta f_r$ を求めた。その結果、T=-40～85℃の範囲において $f_r$ はほぼ直線的に変化したため、 $\Delta f_r$ の温度依存性を最小二乗法により直線近似し、その傾き（表1に示す $f_r T C$ ）により共振周波数の温度依存性を評価した。 $f_r T C$ が小さいほど、共振周波数の温度依存性が小さいことになる。

【0050】また、各サンプルについて、 $\text{M}^{II}\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_{15}$ 型結晶のc軸長さを以下の手順で測定した。まず、焼結体を粉碎し、標準物質であるSi粉末を粉碎物に対し体積比で約1/5から1/3程度加え、めのう乳鉢で混合した。得られた混合物について、粉末X線回折装置（マックスサイエンス社製）を用い、

ターゲット：CuK $\alpha$ 、

管電圧：45kV、

管電流：40mA

とし、連続スキャン法において

2 $\theta$ 測定範囲：10～60度、

スキャンスピード：1度/分

として、X線回折プロファイルを得た。このX線回折プロファイルをスムージングし、次いでCuK $\alpha_2$ 線に起因する反射を除去した後、各ピークの位置を決定した。

次に、標準物質として混合したSiの各ピークについて、このプロファイルにおける2 $\theta$ の実測値と、JCPDSカードNo. 27-1402に記載されているSiピークの2 $\theta$ との差を求め、この差を平均した。得られた平均値を、2 $\theta$ の補正值とした。次に、X線回折プロファイル中の各ピークについて、JCPDSカードNo. 35-0757のBaBi $_4$ Ti $_4$ O $_{15}$ に基づいて面指数付けを行った。次に、(006)、(008)、(0010)、(101)、(103)、(105)、(107)、(109)、(110)、(0018)、(1110)、(200)、(1118)および(219)の14本のピークを対象として、ピークの指数と2 $\theta$ の補正值とから、誤差関数自動計算法により格子定数を算出した。結果を表1に示す。なお、計算対象のピーク同士が重なって区別しにくい場合や、計算対象のピークとSiのピークとが重なった場合、そのピークは計算から除外した。

#### 【0051】

##### 【表1】

10

20

30

40

第1および第3の態様：厚みすべり基本振動

サンプル No.	Sr量 x	Ba量 y	Ca量 z	Ln 種類	Ln量 a	MnO (質量%)	$Q_{max}$	fTC (ppm/°C)	c軸長さ (Å)
101	1.000	--	--	La	0.1	0.31	20.8	-87	41.00
102	0.889	0.111	--	La	0.1	0.31	18.8	-77	41.10
103	0.778	0.222	--	La	0.1	0.31	19.5	-65	41.18
104	0.556	0.444	--	La	0.1	0.31	18.2	-49	41.41
105	0.333	0.667	--	La	0.1	0.31	17.7	-43	41.57
106	0.889	--	0.111	La	0.1	0.31	19.0	-86	40.97
107	0.778	--	0.222	La	0.1	0.31	21.4	-84	40.86
108	0.556	--	0.444	La	0.1	0.31	19.0	-79	40.86
109	0.333	--	0.667	La	0.1	0.31	24.5	-78	40.81
110	--	--	1.000	La	0.1	0.31	25.2	-77	40.68
111	0.556	0.222	0.222	La	0.1	0.31	10.3	-61	41.07

【0052】表1に示す各サンプルでは、十分に大きな $Q_{max}$ が得られている。また、 $M^{II}$ 中の組成比を選択することにより、f r T Cを絶対値で50 ppm/°C以下とすることがわかる。表1では、 $M^{II}$  Bi, Ti, O<sub>15</sub>型結晶のc軸長さが41.30 Å以上のとき、f r T Cが絶対値で50 ppm/°C以下となっている。

【0053】なお、 $M^{II}$ としてBaだけを用了たほかはサンプルNo. 101と同様にして比較サンプルNo. 112を作製し、また、Laを添加しなかったほかは比較サンプルNo. 112と同様にして比較サンプルNo. 113を作製したところ、これらの比較サンプルでは素体が溶融してしまっ

【0054】表1に示すサンプルのキュリー温度は、すべて382°C以上であった。これらのサンプルのうち、\*

\* Ln酸化物を含有するものと含有しないものについて、断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、比較を行ったところ、Ln酸化物含有により空孔が減少し、焼結体が緻密化していることが確認された。表1に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $M^{II}$  Bi, Ti, O<sub>15</sub>型結晶の単一相となっていることが確認された。

#### 【0055】実施例2（第1の態様）

Lnとして表1に示す元素を用了たほかはサンプルNo. 104と同様にして圧電セラミックスサンプルを作製し、これらについて実施例1と同様な測定を行った。結果を表2に示す。

#### 【0056】

#### 【表2】

第1の態様：厚みすべり基本振動

サンプル No.	Sr量 x	Ba量 y	Ca量 z	Ln 種類	Ln量 a	MnO (質量%)	$Q_{max}$	fTC (ppm/°C)
201	0.556	0.444	--	Sm	0.1	0.31	8.9	-45
202	0.556	0.444	--	Gd	0.1	0.31	6.9	-45
203	0.556	0.444	--	Yb	0.1	0.31	5.8	-48
204	0.556	0.444	--	Nd	0.1	0.31	6.8	-46
205	0.556	0.444	--	Dy	0.1	0.31	4.6	-44
206	0.556	0.444	--	Ho	0.1	0.31	4.0	-45
207	0.556	0.444	--	Er	0.1	0.31	2.4	-46

【0057】表2に示す各サンプル、すなわちLa以外のランタノイドを添加したサンプルは、Laを用了たサンプルNo. 104と同条件で焼成した。すなわち、これらのサンプルでは、焼成条件を最適化しなかった。そのため、これらのサンプルではLa添加のサンプルに比べ $Q_{max}$ がかなり低くなっている。ただし、共振周波数の温度特性はLa添加のサンプルNo. 104と同等以上となっている。

【0058】なお、表2に示す各サンプルにおける $M^{II}$  Bi, Ti, O<sub>15</sub>型結晶のc軸長さは、サンプルNo. 104とほぼ同じであった。

【0059】表2に示すサンプルのキュリー温度は、す

べて382°C以上であった。また、表2に示すサンプルでは、表1に示すLn酸化物含有サンプルと同様に焼結体の緻密化が認められた。また、表2に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $M^{II}$  Bi, Ti, O<sub>15</sub>型結晶の単一相となっていることが確認された。

#### 【0060】実施例3（第2の態様、第3の態様）

表3に示す組成としたほかは実施例1と同様にして、焼結体を作製した。得られた焼結体から、平面寸法30mm×30mm、厚さ0.55mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さ435μmの薄板を得た。この薄板の上下面にCu電極を蒸着により形成し、電界強度を1.5×E<sub>c</sub> (MV/m)以上としたほかは実施例1と同様にし

て分極処理を施した。

【0061】次いで、 $\text{FeCl}_2$ 溶液を用いてエッチングすることによりCu電極を除去した後、分極方向が厚さ方向となるように、平面寸法 $7\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ に切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径 $1.5\text{mm}$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ とし \*

\*た。

【0062】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス特性を測定し、 $Q_{\text{max}}$ を求めた。結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

第2および第3の態様：厚み縦振動（3次高調波）

サンプル No.	Sr量 x	Ba量 y	Ca量 z	Ln 種類	Ln量 a	MnO (質量%)	$Q_{\text{max}}$
301	0.333	-	0.667	La	0.1	0.31	18.0
302	-	-	1.000	La	0.1	0.31	14.8
303 (比較)	1.000	-	-	La	0.1	0.31	7.6

【0064】表3から、圧電セラミックスの組成を第2の態様で限定する範囲内とすることにより、厚み縦振動の3次高調波を用いた場合でも十分に大きな $Q_{\text{max}}$ が得られることがわかる。また、表3では、第3の態様においても十分に大きな $Q_{\text{max}}$ が得られている。

【0065】表3に示すサンプルのキュリー温度は、すべて $500^\circ\text{C}$ 以上であった。表3に示すサンプルを粉末X線回折法により解析したところ、 $\text{M}^{II}\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{15}$ 型結晶の単一相となっていることが確認された。

【0066】

※【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まない圧電セラミックスにおいて $Q_{\text{max}}$ を大きくすることができるので、安定した発振および低電圧での発振が可能となる。

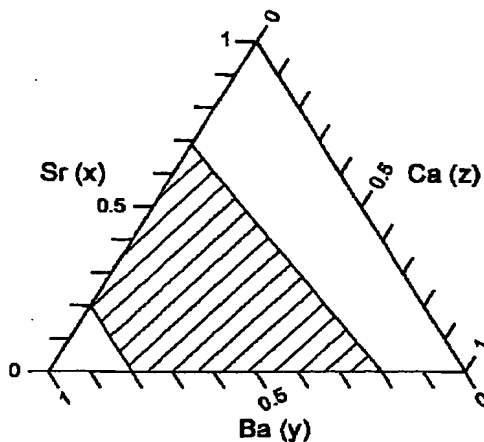
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

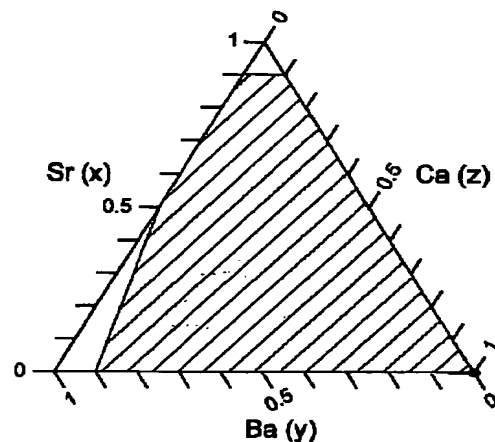
【図2】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

【図3】本発明の圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

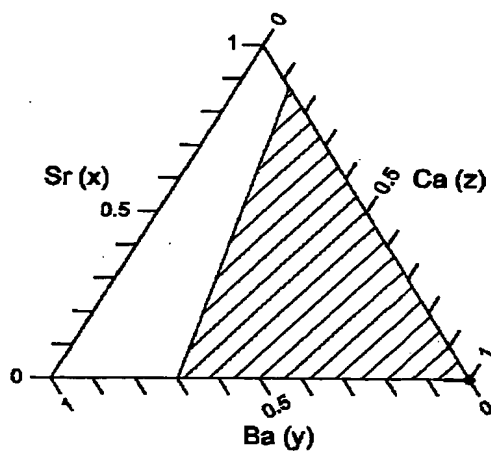
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー  
ディーケー株式会社内

(72)発明者 渡辺 康夫  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー  
ディーケー株式会社内